

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-147520

(43)Date of publication of application : 29.05.2001

(51)Int.Cl.

G03F 7/00
G03F 7/004
G03F 7/027
G03F 7/033
G03F 7/105

(21)Application number : 11-374568

(71)Applicant : NIPPON DENSHI SEIKI KK

(22)Date of filing : 22.11.1999

(72)Inventor : MARUNO MASANORI

(54) PHOTSENSITIVE RESIN COLORED THIN FILM AND PHOTSENSITIVE RESIN FLEXOGRAPHIC PLATE MATERIAL FORMED BY LAMINATING PHOTSENSITIVE RESIN LAYER

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a photosensitive flexographic plate material suitable for the printing field requiring the improvement of printability such as the reproductivity of fine lines or void parts, the accepting and transferring property of an ink and the smoothness of plate surface and a manufacturing method thereof.

SOLUTION: The printability is improved by changing the conventional 4 layer laminated body of supporting body/photosensitive resin layer/slip layer/ protective film to a 5 layer laminated body of supporting body/photosensitive resin layer/photosensitive resin colored thin film/slip layer/protective film. A coloring agent in the photosensitive resin colored thin film enables the improvement of the printability and the printing durability by selectively absorbing visual light in an exposure light source at the time of forming a photosetting film.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

* NOTICES *

JP0 and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.*** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] Photopolymer flexographic plate material which carried out the laminating of the four layers of a photopolymer layer, a photopolymer coloring thin film, a slip layer, and a protection film on the base material.

[Claim 2] a photopolymer constituent — (**) — as thermoplastic elastomer — a styrene-isoprene-styrene copolymer and styrene-Butadiene Styrene — respectively — since — the mixture containing at least one kind of selected copolymer, and (**) — an ethylene nature unsaturated compound and (Ha) the photopolymer layer according to claim 1 which becomes considering a photopolymerization initiator as indispensable components.

[Claim 3] The photopolymer coloring thin film according to claim 1 which coated the photopolymer constituent which consists of a coloring agent which has the main absorption spectrum in a photopolymer constituent according to claim 2 and a light region on the base material.

[Claim 4] For 3-70 micrometers and a base material, thickness is the photopolymer coloring thin film according to claim 3 whose thin film thickness is 12-250 micrometers in claim 3.

[Claim 5] The photopolymer coloring thin film according to claim 3 whose coloring agent is metal complex dye.

[Claim 6] It supplies to the ingredient input port of an extrusion-molding machine which the mouthpiece prepared, the photopolymer constituent according to claim 2 which is in a kneading melting condition in the production process of photopolymer flexographic plate material — a screw and the object for sheet forming — pass a kneading process — a base material top — fabricating — warming — a photopolymer coloring thin film according to claim 3 on the sheet fabricated maintaining a condition Then, the process of photopolymer flexographic plate material which consists of five layers of the base material characterized by carrying out the laminating of a slip layer and the protection film laminated material one by one, and a photopolymer layer, a photopolymer coloring thin film, a slip layer and a protection film.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] This invention relates to the photopolymer flexographic plate material suitable for the printing field as which an improvement of physical properties, such as printabilities, such as the repeatability of a thin line and the void section, acceptance metastatic of ink, and the smooth nature of a printing plate, print durability, tough nature, or flexibility, is required, and its manufacture approach about the photopolymer plate used for Toppan Printing and flexographic printing.

[0002]

[Description of the Prior Art] The photopolymer plate is used for Toppan Printing or flexographic printing. Although it is required from the Toppan Printing application that a degree of hardness should be high, it is required that it should be satisfied with flexographic printing of **** (**) nature and elasticity. Combination of a component is devised so that the photopolymer layer which participates in printing directly may suit each application. In the case of the plate for flexographic printing, the various conditions which polymerization inhibitor, an antihalation agent, an ultraviolet ray absorbent, and other additives are added suitably an indispensable component and if needed, and are indispensable to a nonphotosensitivity elastic polymer (binder component), a monomer with radical photopolymerization nature, and a photopolymerization initiator as a fundamental presentation with the balance of each component as goods, such as various physical properties as a lithographic plate and the mothball stability of a plate, are satisfied. Moreover, as a means which raises a printability, the protection film for the slip layer for local adhesion prevention with a negative film and the abrasion prevention at the time of handling was prepared on the photopolymer layer, and the requirements as a lithographic plate have been fulfilled. However, the quality demand level of diversification of an application or a customer is developing, and in order to manufacture the printed matter corresponding to these, large modification of a goods design of a plate is needed recently. It is becoming the situation where it must correspond by multi-form small amount production of a plate as a result. Establishment of the economical process which is fit for multi-form small amount production for that purpose is desired.

[0003] In this invention, a "lithographic plate" lets a negative film pass for the so-called "raw version" which a "plate" has in the condition before image formation exposure, and after exposing and eluting it, it means the plate in the condition that a printing routing can be presented immediately. A photopolymer coloring thin film is written as a coloring thin film.

[0004] As an indispensable component, the photopolymer constituent of the conventional plate for photosensitive flexographic printing consists of a binder component, a radical polymerization nature photo-curing component, and a photopolymerization initiator, and is. styrene-isoprene-styrene copolymer [which is thermoplastic elastomer at a binder component when an outline is shown], styrene-Butadiene Styrene or crystalline 1, and 2-polybutadiene etc. — respectively — independence — or it is mixed and used. The derivative of polyfunctional ester, an acrylic, or methacrylamide is used for the radical polymerization nature photo-curing component from monofunctional [such as an acrylic acid, a methacrylic acid, a fumaric acid, and a maleic acid,] as a monomer. a compound the type which does alpha cleavage of and generates an optical activity radical kind in a photopolymerization initiator, or hydrogen drawing type is independent — or it is mixed and used. There are many patent reference and a compendium about these examples. For example, Tsugio Yamaoka, Morita **** It is indicated by the KYORITSU SHUPPAN Co., Ltd. issue in a photopolymer, 44-48 pages, and 1988.

[0005] The photopolymer constituent is mainly related to elastic grant, the physical-properties improvement, for example, the tenacity, as a lithographic plate and, the improvement in print durability, etc. On the other hand, items, such as the repeatability of the void section, an improvement, for example, the thin line, of platemaking nature and, acceptance metastatic of ink, and the smooth nature of a printing plate, are related to the configuration of a plate. Solution is aimed at by using the configuration of a base material, a photopolymer layer, a slip layer, and a protection film as a base material, a photopolymer layer, and a multiplex layer (it having ***** of an elastic layer and a protection film) as a means of solution. The example is indicated by U.S. Pat. No. 4, No. 427 or 759, No. 4,622,088, etc.

[0006] Although the photopolymer plate marketed is satisfying the demand of a customer mostly about the Toppan Printing application, for the moment, it can be finishing accepting a demand of a customer for a flexographic printing application. Since, as for a flexographic printing application, the main reason is [the quality of the material of printed matter-ed, physical properties and a configuration] various unlike Toppan Printing, the physical properties of a lithographic plate are because it sets aside and cannot respond by the lamination of a plate, i.e., a simple configuration called only a base material and a photopolymer layer.

[0007]

[The technical technical problem which must be solved] The photopolymer constituent which constitutes a photopolymer plate as a technical technical problem which must be solved needs that there is little the contraction after photo-curing or elongation, i.e., dimensional stability is good, that print durability is excellent, and to hold rubber elasticity over a long period of time, and it is mentioned that quality degradation by the ozone in atmospheric air lessens like crack initiation, that physical reinforcement is high, that the degree of hardness of the large range is obtained, etc. In the plate incidentally marketed, that a hardening side contracts after platemaking and lifting printing cannot carry out the so-called curling easily, it becomes or there are some which some heights are missing or generate a crack in atmospheric-air exposure with lack of physical reinforcement in about three months during a platemaking activity or/printing.

[0008] The main technical problems which must be tackled in order to satisfy a demand of a customer among these technical

technical problems that must be solved are preventing the chip of the plate of a under [printing], and contraction and maintaining flexographic printing ink fitness equivalent to the conventional plate moreover. Although researches and

developments are performed by every place in order to solve these technical problems, there are many unsolved places.

[0009]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] the technical problem that an artificer is unsolved — it inquired that **** bee platemaking nature should be solved from the field of the lamination of a plate. That is, by changing into 5 layer structures of a base material, and a photopolymer layer, a photopolymer coloring layer, a slip layer and a protection film 4 layer structures of the base material, the photopolymer layer, slip layer, and protection film which is the lamination of the conventional photopolymer flexographic plate material, the lithographic plate which was excellent in an improvement of a relief configuration, tenacity, and elasticity was obtained, and the technical problem was able to be solved at once. if in charge of manufacture of a plate — a photopolymer constituent — a base material top — fabricating — warming — the approach of incorporating the laminating process of a coloring thin film in the middle of a process which carries out the laminating of the slip layer with which the protection film was coated, and manufactures photosensitive flexographic plate material was devised, maintaining a condition.

[0010] The photosensitive flexographic plate material of this invention consists of a base material, a photopolymer layer, a coloring thin film, and five layers of slip layers and protection films correctly. On the other hand, the configuration of photosensitive flexographic plate material given [above-mentioned] in patent reference consists of a base material, a photopolymer layer, and three layers of multilayers (it has the function of a slip layer and a protection film).

[0011] According to the manufacturing method of this invention, unlike the approach of carrying out the laminating of the multilayers given [above-mentioned] in patent reference, the thickness of a photosensitive coloring layer and the selectivity of a color are high, and the color of a version can be united with liking of a customer, maintaining platemaking nature and the economical efficiency of manufacture. In this invention, this advantage offsets the trouble that a laminating process turns into two processes of a coloring thin film laminating and a slip layer laminating, and there is not much.

[0012] There are very many the numbers as the reference about the photosensitive flexographic printing version is introduced to the Nikkan Kogyo Shimbun issue in the Kogyo Chosakai Publishing issue and photopolymer technology, 319 pages, and 1988 in for example, photopolymer gathering-for-friendly-discussion editing, a photopolymer handbook, 188 pages, and 1989. By these reference, the combination of thermoplastic elastomer, a 2 - polyfunctional acrylate monomer, and a photopolymerization initiator various [each] as an indispensable component about is indicated.

[0013]

[Means for Solving the Problem] When both two-kind ***** styrene-isoprene-styrene general-purpose as thermoplastic elastomer about a binder component and styrene-styrene butadiene rubber use the kneading object of a triblock copolymer, as for the component which constitutes a photopolymer layer, tough nature and dimensional stability are improved. Although the reason which the effectiveness by kneading generates is not full, it is thought that logy [MORUHO, such as sea-island structure,] is related.

[0014] It is usable if thermoplastic-elastomer-like block-copolymer [which is expressed with S-Z-S] (segment [whose glass transition temperature of S is 25 degrees C or more], and Z express segment whose glass transition temperature is 10 degrees C or less) or crystalline 1, and 2-poly swine JIEN etc. is what shows a fluidity at the time of heating fabrication as thermoplastic elastomer, although it has rubber elasticity in the state of unvulcanized in short and a room temperature does not show a fluidity.

[0015] Ingredients desirable among thermoplastic block-copolymer elastomers are styrene-isoprene-styrene and styrene-Butadiene Styrene, in view of points, such as rubber elasticity, fabrication nature, and an ease of acquisition. As for the number average molecular weight of these triblock copolymers, in the GPC measurement which uses polystyrene as a reference material, it is desirable that it is the ingredient of the range of 250,000-1,000,000 in a non-elastomer block at 2,000-100,000, and an elastomer block. If the above-mentioned range is crossed, the engine performance of a photopolymer plate will fall. That is, if the molecular weight of a non-elastomer block is too small, cold flow nature will remain in a constituent, and rubber elasticity will be spoiled if too large. Moreover, if it is difficult to take out rubber elasticity if the molecular weight of an elastomer block is too small and it is too large, cold flow nature will become high.

[0016] Although 9:1-1:9 are possible as for the rate of a compounding ratio of a styrene-isoprene-styrene copolymer and styrene-Butadiene Styrene, if the range of 9:1-1:9 is crossed based on total weight, production workability and its platemaking workability fall and are not desirable.

[0017] Unsatisfactory advantage of mixing a styrene-isoprene-styrene copolymer and styrene-Butadiene Styrene Plasticity can be given to a plate even if it reduces the amount of the plasticizer used, for example, process oil. For example, by using mixture, although the addition of process oil may reach 40% of the weight of a photosensitive constituent, even if it reduces an addition, it can lower a degree of hardness. It is useful to the dimensional-stability maintenance at the time of the flexibility of a version, and low temperature to transpose a part or the whole quantity of a plasticizer to thermoplastic elastomer.

[0018] As an ethylene nature unsaturated compound which has radical polymerization nature, polyfunctional monomer or oligomer may be used independently, and two or more sorts may be combined and it may be used. It may mix suitably and the ester of the monomer which has the ethylene nature double bond used widely further again or oligomer, a fumaric acid, and a maleic acid, and allyl ester may be used.

[0019] The loadings, the class, and the mixed ratio in a monomer and the photopolymer constituent of oligomer are determined by demand of customers, such as a class of technical requirements, such as abrasion resistance, many properties, for example, a degree of hardness, required as a printing lithographic plate, ink-proof nature, and weatherability, or printed matter-ed and printing quality level demanded. It comes to play the role which gives the physical properties which are equal to printing at the same time it raises the solvent insolubility of the photosensitive constituent of a photo-curing part by an ethylene nature unsaturated compound's becoming entangled with an elastomer molecule in homopolymerization or the condition of having copolymerized, by ultraviolet-rays exposure, or constructing a bridge.

[0020] As for the loadings in a monomer and the photopolymer constituent of oligomer, it is desirable to use in 5 - 30% of the weight of the range, and they need to add at least 1% of the weight or more. Below at the minimum of the desirable range, a part of photosensitive elastomer constituent which carried out photo-curing begins to melt into an eluting agent, and the relief configuration and tenacity which are required of a lithographic plate may be spoiled. In order that a degree of hardness, brittleness, the rise of contraction, the fall of rubber elasticity, etc. may start, it becomes impossible to use it as a flexographic printing lithographic plate by the hard spot above the upper limit of the desirable range.

[0021] A photopolymerization initiator can use the benzoin derivative and the hydrogen-drawing type benzophenone derivative which are the compound which carries out well-known alpha ****. As a practical compound, benzoin methyl ether, benzoin ethyl ether, benzoin iso-propyl ether, benzoin dimethyl ketal, benzophenone dimethylethanamine mixture, thioxan ton

dimethylethanolamine mixture, etc. can be used. As for the amount used, it is desirable to use in 0.1 - 3.0% of the weight of the range.

[0022] In addition, to the photosensitive elastomer constituent of this invention, a plasticizer, an ultraviolet ray absorbent, a polymerization inhibitor, coloring matter, an inorganic nature particle, etc. can be added if needed. a hydrocarbon oil like a naphthene oil or a paraffin oil, with a molecular weight of 3,000 or less low-molecular polystyrene, and petroleum resin — liquefied — 1, 2-polybutadiene and 1, 4-polybutadiene, poly pen TAJIEN, etc. are useful for raising degree-of-hardness adjustment of a lithographic plate and the workability at the time of shaping. Moreover, by adding the color of optimum dose to the photopolymer constituent which forms a photopolymer layer, the shoulder angle of relief can be brought close perpendicularly, and floor (hardening of photopolymer layer pars basilaris ossis occipitalis) hardening by the complete exposure from a base material rear face can be adjusted.

[0023] A coloring thin film dissolves a coloring agent in the solution of a photopolymer constituent. A coloring agent can be used if there is nothing to an ultraviolet-rays field, although absorption wavelength is in a light field. Selection of a color takes into consideration a demand of platemaking quality and a customer, and that of texture ***** is possible suitably. However, a coloring agent must not shift into a photopolymer layer during a retention period. In order to prevent shift and for the depth of shade in a thin film not to change, the metallized dye which has a polarity is suitable. The fitness range of the amount used to a photopolymer coloring constituent is 0.1 - 0.4 % of the weight. If the upper limit of the fitness range is exceeded, the exposure time will become long and resolution and image quality will deteriorate. The effectiveness by addition is not accepted below at a minimum. If the binder polymer used for a photopolymer constituent constitutes a photopolymer layer, it will be used for a styrene-isoprene-styrene block copolymer, the same thermoplastic elastomer, i.e., styrene-butadiene-SUCHIRE block copolymer, being independent or mixing. A high film strength must be obtained that it cannot be easily influenced of the oxygen in air even if a monomer is a thin film, and vapor pressure cannot volatilize easily low. Dipentaerythritol acrylate is suitable although polyfunctional acrylic ester, for example, pentaerythritol tetraacrylate, polyethylene-glycol-ized pentaerythritol tetraacrylate, propylene glycol-ized pentaerythritol tetraacrylate (n** 1 or 10), dipentaerythritol acrylate, etc. can be used as a monomer. Although a photopolymerization initiator can use both alpha-cleavage mold and beta-cleavage mold photopolymerization initiator, benzoin iso-propyl ether and benzo[NU] methyl ketal are suitable. The amount used can use 1.0 - 4.0 % of the weight to a photopolymer constituent.

[0024] Although the usual reverse coating machine can be used for coating of a coloring thin film, the comma coating machine is suitable seen from the field of paint workability. Coating is carried out using the coating equipment with which the gap was preferably adjusted beforehand on 100-188-micrometer polyester film 12-125 micrometers of thickness so that the thickness after desiccation might be set to 3-70 micrometers. After drying at a 80-degree C hot-air-drying furnace, it rolls round with the protection film of 12-50 micrometers of thickness.

[0025] A slip layer carries out coating of the alcoholic solution of a polyamide to predetermined thickness on polyester film of 12-250 micrometers of thickness so that thickness may be set to 3-5 micrometers. After drying at a 80-degree C hot-air-drying furnace, it rolls round with the protection film of 12-50 micrometers of thickness.

[0026]

[The gestalt of invention implementation] It is as having already stated that it is what carries out the laminating of the coloring thin film, and carries out the laminating of the film which coated the slip layer on the protection film further after this invention carries out extrusion molding of the above-mentioned photopolymer layer on a base material.

[0027] This invention consists of manufacture of (A) coloring thin film, and a manufacture approach of the (B) plate.

[0028] (A) A configuration of the photopolymer layer of the manufacture above of a coloring thin film coats the constituent which added the coloring agent to the photopolymer constituent of the same kind on polyester film. As for a coloring agent, coloring agents which have the main absorption in a long wavelength field rather than 520nm in short, such as blue, purple, or green, are used. Although 1.0 - 4.0 % of the weight of an addition is possible to the solid content of a photosensitive constituent, 1.5 - 2.5 % of the weight is suitable. In order to prevent the shift phenomenon to a photopolymer layer although it can be used, if a coloring agent is the compound of organic solvent fusibility, and to hold the depth of shade in the inside of a coloring layer, the low metal-containing complex salt color of translatability is suitable. Although the thickness of a coloring thin film has possible 3-70 micrometers, 25-35 micrometers is suitable. Although the absorbed amount of the amount of lights will increase if a coloring agent and thickness surpass the above-mentioned upper limit, the permeability of an ultraviolet-rays field also falls, the quantity of light required for image formation as a result runs short, and image formation is no longer performed enough. On the other hand, below at a minimum, the absorbed amounts of the amount of lights run short, and effectiveness by the coloring thin film cannot be expected. In addition, as a coloring agent, the so-called suspension, for example, the thing of about 30% of concentration, which distributed the coloring agent in the solvent from the field of convenience may use it.

[0029] The configuration of a coloring thin film is coated on polyester film with a thickness of 100-188 micrometers. As coating equipment, although the usual reverse coating machine can be used, the comma coating machine is suitable seen from the field of paint workability. A methyl ethyl ketone can be used for the viscosity control of coating liquid. In addition, for coating side protection, the laminating of the polyethylene film is carried out and it is saved as three-layer laminated material.

[0030] Making a polyethylene film exfoliate, it precedes carrying out a laminating to a photopolymer layer and carrying out the laminating of the slip layer, and a base material is made to exfoliate at a laminating process with a photopolymer layer.

[0031] The manufacture approach (a) constituent of a plate (B) A methyl ethyl ketone, [which is the well-known shaping approach] Aromatic series solvents, such as ketone solvents, such as methyl isobutyl ketone, a xylene, and a decalin. Or after making it dissolve in various halogenated hydrocarbon, casting into shuttering and carrying out heating evaporation of the solvent. After heating and kneading the approach and the (b) constituent which carry out pressing to the hot press to which version thickness is set beforehand, applying by the kneader or the roll mill, it can manufacture by any approach of the approach of carrying out extrusion-molding processing.

[0032] as the extrusion-molding approach — Joan (**) which is a constituent as indicated by H. Min, U.S. Pat. No. 4,622,088, etc. — a polymer component and (**) — although an ethylene nature partial saturation monomer and (Ha) a photopolymerization initiator may be mixed suitably, the so-called step aeration process supplied to an extrusion-molding machine from input port separate fundamental respectively is adopted. There are few routing counters, and they end and this approach is a small painting kind and a mass. Although it is suitable for production, it is unsuitable for many forms and small amount production. It is taking time amount until fluctuation of the component ratio at the time of an injection is not avoided but quality stabilizes the fault of a step aeration process.

[0033] This invention feeds into an extrusion-molding machine the photopolymer constituent in the melting condition kneaded

beforehand, without being based on a step aeration process. Although routing counters including kneading increase and being apparently seemed not to be economical, the build up time, i.e., the time amount to quality stabilization, which is not avoided when a resin constituent is changed can be short, it can end, and can also mitigate loss of a constituent. It is suitable for many forms and small amount production. The production process of the photosensitive flexographic plate material which the artificer has adopted is effective as an approach of manufacturing the plate of the many forms with which version thickness differs from the photopolymer constituent which carries out heating kneading and is in a melting condition. That is, the conventional approach of dividing a photopolymer constituent more than two or it, and supplying to a making machine is changed, melting kneading is carried out beforehand and all the constituents of a constituent are supplied to an extrusion-molding machine at once. the resin constituent fabricated on the base material — warming — the approach of incorporating the laminating process of a coloring thin film in the middle of the conventional production process which carries out the laminating of the slip layer on a protection film to a photopolymer layer, and manufactures photosensitive flexographic plate material was applied to five-layer layered product manufacture of this invention, maintaining a condition.

[0034] Although the material currently widely used for printing plates, such as plastic film and an aluminum plate, as a base material can be used, the PET (polyester) film is suitable, in view of the structure of a flexographic press, and a lithographic plate wearing device. In addition, in order to raise the adhesive property between a base material and a photopolymer layer, a glue line can be prepared if needed.

[0035] After carrying out ultraviolet-rays exposure to the photopolymer flexographic plate material of this invention through an image negative film and carrying out photo-curing of the photopolymer layer of an exposure part, if the constituent of a non-irradiating part is removed by the predetermined eluting agent, the flexographic printing version will be obtained. If the printing cylinder of a flexographic press is equipped with the obtained flexographic printing version and it processes according to a printing routing, a flexographic printing object will be obtained.

[0036]

[Example] Although an example explains this invention to a detail further, this invention is not limited to these. In addition, unless it refuses especially, the "section" expresses the weight section and weight % is expressed "%."

[0037] The manufacture Clayton KX-405CP [shell company make and styrene-swine JIEN-styrene block copolymer (polystyrene 30% and poly swine JIEN 70%)] 8 section of an example 1 coloring photopolymer thin film and the Clayton D1107CU [shell company make and styrene-isoprene-styrene block copolymer (polystyrene 15% and polyisoprene 85%)] 55 section are dissolved in the toluene 125 section, and, subsequently the ethyl-acetate 125 section is added. The 1,6-hexanediol JIAGURU rate 1 section and the dipentaerythritol acrylate 4 section are mixed. The mixed solution of the IRGACURE #651-[made in [Tiba Specia RUTI Chemicals] and dimethylbenzyl ketal] 0.3 section currently prepared beforehand, ADEKA stub A0-50[Asahi electrification company make, the phenolic antioxidant] 0.04 section, and the METOKINON 0.1 section is added. The addition of a coloring agent adds the 0.02 sections to the constituent solution 100 above-mentioned section. Coating of the obtained solution is carried out on polyester film (125 micrometers of thickness) using a reverse coating machine. After passing a 80-degree C hot-air-drying furnace and making it dry, it rolls round with the polyethylene film (12 micrometers of thickness) supplied from the upper part. The color 0.02 section may be suitably fluctuated according to a color tone. Climbing-irons spirane Violet RH S-Liq. (example 1-1), climbing-irons spirane Blue 2B NH S-Liq. (example 1-2), climbing-irons spirane Green 3GNH S-Liq. "all are the Hodogaya chemistry company make" can be used.

[0038] Manufacture of example 2 photopolymer flexographic plate material : Clayton KX-405CP[shell company make, a styrene-swine JIEN-styrene block copolymer (polystyrene 30% —) The poly swine JIEN 70%]30 section, Clayton D1107CU[shell company make, a styrene-isoprene-styrene block copolymer (polystyrene 15% —) polyisoprene 85%] — liquefied the 70 sections — 1 and 2-poly swine JIEN [Nippon Soda Co., Ltd. make — The 1000 (average molecular weight 1000)] Nisso Industry PB10 section, the acrylic monomer 6 section (the rate of a compounding ratio is indicated to Table 1), The benzo-in-iso-propyl-ether 0.1 section and the lauryl-(4-hydroxy - 3, 5-tertiary butyl Hue Neele) propionic-acid ester 0.08 section are put into a kneader, and it kneads for 60 minutes at the temperature of 110-140 degrees C. Thus, the prepared photosensitive elastomer constituent was thrown in through the weight or volumetric or counting feeder kept at 120 degrees C from the raw material input port of the monopodium extrusion-molding machine with which barrel temperature was kept at 80 degrees C. a mouthpiece — a laminating is carried out, removing the polyethylene film of the photosensitive constituent discharged from the section, and the coloring thin film manufactured in the example 1. It inserted continuously with the covering film (PET film which carried out coating of the release agent beforehand), and the base material film (PET film which carried out coating of the release agent beforehand), the gap of the 2 rolls for shaping with which a version thickness setup has been carried out was passed, and it fabricated in the shape of a sheet. After cooling, when cut in predetermined size, photosensitive flexographic plate material was obtained.

[0039] Platemaking of example 3 photosensitivity flexographic-plate material: Expose an exposure [exposure machine for 15 minutes for 10 minutes through a photograph negative film using the JEOL energy machine company make and JE-A0-SH after removing the covering film of above-mentioned photosensitive flexographic plate material. a plate [finishing / exposure] — Luna SORUBU II[— the JEOL energy machine company make and a principal component — methylene chloride] — using — for 5 minutes — an elution [diffuser — the JEOL energy machine company make and JW-A2 — use] — it carries out. It dries for 40 minutes at 50 degrees C after elution. For 10 more minutes, if a postexposure is carried out using the above-mentioned exposure machine, a printing lithographic plate will be obtained.

[0040] The photopolymer flexographic plate material manufactured according to the example 2 was engraved by the platemaking approach of an example 3 using the coloring thin film 1-1, i.e., the example, and example 1-2 which were manufactured in the example 4 example 1, and the lithographic plate was obtained. The print durability at the time of using and printing flexographic printing ink to A flute corrugated paper as the relief configuration and the printed matter-ed of the obtained lithographic plate is shown in Table 1. In addition, the judgment of print durability was 600,000 section through, and although, as for the example of a comparison (with no coloring thin film), quality degradation was accepted a little by the visual judgment, quality degradation was not accepted in this invention article (an example 1-1 and example 1-2).

[0041]

表1 本発明品（5層積層物）と従来品（4層積層物）の比較

着色薄膜の種類	実施例1-1	実施例1-2	比較例
レリーフ形状*（度）	70～75	70～75	60～65
耐刷性**（万部）	>60	>60	60

・ 比較例は着色薄膜無し、感光性樹脂層の配合は本発明品と同じ

* ショルダー角度を示す

** 刷了部数を示す

[0042]

[Effect of the Invention] When this invention joined a coloring thin film between the 3rd layer of the four-layer layered product of the base material, the photopolymer layer, slip layer, and protection film which is the lamination of the conventional photosensitive flexographic printing version, and the 4th layer, in the four-layer layered product, the improvement of printabilities, such as improvement in the streak repeatability and print durability which were not able to be attained, and a physical-properties side was attained. Moreover, if the laminating system from which it wore as a coloring thin film and multilayers with functions, such as a slip layer, were shown in the approach and this invention which carry out a laminating on a photopolymer layer in respect of manufacture, and the function of a pigmented layer and a slip layer has been independent of is compared, increasing ** of yield is good and the routing counter is equivalent at economical efficiency. As a still bigger advantage, without changing the platemaking nature and the printability of a plate, although it is the limited range, a color tone can be changed easily. This can offer the plate of the color tone which the form management by classification by color and a customer desire. From now on, the improvement in profitability under the formation of multi-form small amount production in accordance with diversification of a flexible printing commercial scene will be possible.

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2001-147520
(P2001-147520A)

(43) 公開日 平成13年5月29日 (2001.5.29)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	タームコード (参考)		
G 0 3 F	7/00	5 0 2	G 0 3 F	7/00	5 0 2
	7/004	5 0 5		7/004	5 0 5
	7/027			7/027	
	7/033			7/033	
	7/105			7/105	
審査請求 未請求 請求項の数 6 書面 (全 7 頁)					

(21) 出願番号 特願平11-374568

(22) 出願日 平成11年11月22日 (1999. 11. 22)

(71) 出願人 593008427

日本電子精機株式会社

奈良県香芝市良福寺46番地の1

(72) 発明者 丸野 正徳

奈良県香芝市良福寺46番地-1 日本電子
精機株式会社内

Fターム (参考) 2H025 AA00 AA12 AB02 AC01 AD01
BC31 BC51 CA01 CA27 CB11
CB16 CC11 DA01 DA11 DA12
DA17 DA33 EA08 FA03 FA15
FA30
2H096 AA02 AA03 BA05 BA20 CA16
CA20 EA02 GA08 HA03

(54) 【発明の名称】 感光性樹脂着色薄膜と感光性樹脂層を積層してなる感光性樹脂フレキシ版材

(57) 【要約】

【課題】 細線および白抜き部の再現性、インキの受理転移性、および版面の平滑性などの印刷適性の改善が要求される印刷分野に適する感光性樹脂フレキシ版材、およびその製造方法を提供すること。

【解決手段】 従来の感光性樹脂フレキシ版材の層構成すなわち支持体・感光性樹脂層・スリップ層・保護フィルム of 4層積層体を支持体・感光性樹脂層・感光性樹脂着色薄膜・スリップ層・保護フィルム of 5層積層体にするにより、印刷適性の向上をはかる。感光性樹脂着色薄膜中の着色剤は光硬化膜形成時に、露光光源中の可視光を選択的に吸収することにより、印刷適性および耐刷性を向上させることができる。

(2)

特開 2001-147520

2

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 支持体上に感光性樹脂層・感光性樹脂着色薄膜・スリップ層・保護フィルムの 4 層を積層した感光性樹脂フレキシ版材。

【請求項 2】 感光性樹脂組成物が (イ) 熱可塑性エラストマーとしてスチレン-イソブレン-スチレン共重合体およびスチレン-ブタジエン-スチレン共重合体のそれぞれから選ばれた少なくとも一種の共重合体を含む混合物、(ロ) エチレン性不飽和化合物、および (ハ) 光重合開始剤を必須成分としてなる請求項 1 に記載の感光性樹脂層。

【請求項 3】 請求項 2 に記載の感光性樹脂組成物および可視光域に主吸収スペクトルを有する着色剤からなる感光性樹脂組成物を支持体上にコーティングした請求項 1 に記載の感光性樹脂着色薄膜。

【請求項 4】 請求項 3 において、薄膜厚が 3～70 μm、支持体は膜厚が 12～250 μm である請求項 3 に記載の感光性樹脂着色薄膜。

【請求項 5】 着色剤が金属錯塩染料である請求項 3 に記載の感光性樹脂着色薄膜。

【請求項 6】 感光性樹脂フレキシ版材の製造工程において、混練溶融状態にある請求項 2 に記載の感光性樹脂組成物をスクリーンとシート成形用口金が設けた押し出し成形機の材料投入口へ投入し、混練工程を経て、支持体上に成形し、加温状態を維持しつつ成形したシート上に請求項 3 に記載の感光性樹脂着色薄膜を、続いてスリップ層・保護フィルム積層層を順次積層することを特徴とする支持体・感光性樹脂層・感光性樹脂着色薄膜・スリップ層・保護フィルムの 5 層からなる感光性樹脂フレキシ版材の製法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は凸版印刷、フレキシ印刷に使用する感光性樹脂版材に関するものであって、細線および白抜き部の再現性、インキの受理転移性、および版面の平滑性、などの印刷適性、耐刷性、強じん性あるいは可とう性などの物性の改善が要求される印刷分野に適する感光性樹脂フレキシ版材およびその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 感光性樹脂版材は凸版印刷あるいはフレキシ印刷に使用されている。凸版印刷用途に対しては硬度の高いことが要求されるが、フレキシ印刷にはじん(韌)性と弾性を満足することが要求されている。印刷に直接的に関与する感光性樹脂層は、それぞれの用途に適合するように成分の配合が工夫されている。フレキシ印刷用版材の場合、基本的な組成としては非感光性の弾性ポリマー(バインダー成分)、ラジカル光重合性のあるモノマー、および光重合開始剤を必須成分と、必要に応じて重合禁止剤、ハレーション防止剤、紫外線吸収

剤、その他の添加剤が適宜添加されており、各成分のバランスによって刷版としての各種物性、および版材の長期保存安定性など商品として欠かせない各種条件を満足させている。また、印刷適性を向上させる手段としては、感光性樹脂層の上にネガフィルムとの局所的密着防止のためのスリップ層および取扱い時の擦傷防止のための保護フィルムが設けられ刷版としての要件をみたしてきた。しかしながら最近、用途の多様化や顧客の品質要求水準が高度化してきており、これらに対応する印刷物を製作するためには版材の商品設計の大幅な変更が必要になってきている。結果として版材の多品種小量生産により対応しなければならない事態になりつつある。そのためには多品種小量生産に向く経済的生産方法の確立が望まれている。

【0003】 本発明において『版材』とは画像形成露光前の状態にある、いわゆる『生版』を、『刷版』とはネガフィルムを通して露光、溶出した後、直ちに印刷作業工程に供し得る状態にある版材をいう。感光性樹脂着色薄膜を着色薄膜と略記する。

【0004】 従来の感光性フレキシ印刷用版材の感光性樹脂組成物は必須成分として、バインダー成分、ラジカル重合性光硬化成分、および光重合開始剤から構成されている。概要を示すと、バインダー成分には熱可塑性エラストマーであるスチレン-イソブレン-スチレン共重合体、スチレン-ブタジエン-スチレン共重合体、あるいは結晶性 1, 2-ポリブタジエンなどがそれぞれ単独、あるいは混合して使用されている。ラジカル重合性光硬化成分にはモノマーとしてアクリル酸、メタクリル酸、フマル酸、マレイン酸などの単官能から多官能エステル、アクリルあるいはメタクリルアミドの誘導体を使用されている。光重合開始剤には、α開裂して光活性ラジカル種を発生するタイプあるいは水素引き抜きタイプの化合物が単独あるいは混合して使用されている。これらの事例については多数の特許文献、成書がある。たとえば、山岡亜夫、森田浩著 感光性樹脂、44～48 頁、1988 年、共立出版社発行に記載されている。

【0005】 感光性樹脂組成物は主に刷版としての物性改善たとえば、じん性および弾性付与、耐刷性向上などに関係している。一方、製版性の改善たとえば細線および白抜き部の再現性、インキの受理転移性、および版面の平滑性などの項目は版材の構成に関係がある。解決の手段としては支持体・感光性樹脂層・スリップ層・保護フィルムの構成を支持体・感光性樹脂層・多重層(弾性層・保護フィルムの機能を有する)とすることによって解決をはかっている。その事例は、たとえば米国特許 4,427,759 号、4,622,088 号などに開示されている。

【0006】 市販されている感光性樹脂版材は、凸版印刷用途については、顧客の要求をほぼ満足させているが、フレキシ印刷用途では今のところ顧客の要求に応じ

されていない。その主な理由は、フレキシ印刷用途は凸版印刷とちがって、被印刷物の材質、物性、形状が多岐にわたるため、刷版の物性はさておき、版材の層構成すなわち支持体・感光性樹脂層だけという単純な構成では対応しきれないためである。

【0007】

【解決しなければならない技術課題】 解決しなければならない技術課題としては感光性樹脂版材を構成する感光性樹脂組成物は光硬化後の収縮あるいは伸びが少ないこと、すなわち寸法安定性のよいこと、耐刷力が優れていること、長期間にわたってゴム弾性を保持することが必要であり、クラック発生のように大気中のオゾンによる品質劣化が少なくすること、物理的強度が高いこと、広い範囲の硬度が得られることなどが挙げられる。ちなみに市販されている版材では製版後に硬化面が収縮し、いわゆるカーリングを起こし印刷がしにくくなったり、製版作業中あるいは／または印刷中に物理的強度の不足により、凸部の一部が欠けるとか、大気暴露で3ヶ月程度でクラックを発生するものがある。

【0008】 これらの解決しなければならない技術課題のうちで、顧客の要求を満足するために取り組まなければならない主な課題は、印刷作業中での版材の欠けと収縮を防止し、しかも従来の版材と同等のフレキシ印刷インキ適性を維持することである。これらの課題を解決するために、各所で研究開発がおこなわれているが、未解決などが多い。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】 発明者は未解決の課題すなわち製版性を版材の層構成の面から解決すべく検討した。すなわち従来の感光性樹脂フレキシ版材の層構成である支持体・感光性樹脂層・スリッ層・保護フィルムの4層構造を、支持体・感光性樹脂層・感光性樹脂着色層・スリッ層・保護フィルムの5層構造に改めることによって、レリーフ形状の改善とじん性および弾性のすぐれた刷版が得られ、課題を一挙に解決することができた。版材の製造にあたっては、感光性樹脂組成物を支持体上に成形し、加温状態を維持しつつ、保護フィルムにコーティングしたスリッ層を積層し感光性フレキシ版材を製造する工程の中間に着色薄膜の積層工程を組み込む方法を考案した。

【0010】 本発明の感光性フレキシ版材は正確には支持体、感光性樹脂層、着色薄膜、スリッ層・保護フィルム5層からなる。一方、上記特許文献記載の感光性フレキシ版材の構成は支持体、感光性樹脂層、多層膜（スリッ層および保護フィルムの機能を有する）の3層から構成されている。

【0011】 本発明の製造法によれば、上記特許文献記載の多層膜を積層する方法とちがいで、感光性着色層の膜厚および色の選択度が高く、製版性および製造の経済性を維持しつつ版の色を顧客の好みに合わせることができ

る。この利点は本発明では積層工程が着色薄膜積層とスリッ層積層の二工程になるという問題点を相殺し余りある。

【0012】 感光性フレキシ印刷版に関する文献は、たとえばフोटポリマー懇話会編、フोटポリマーハンドブック、188頁、1989年、工業調査会発行、およびフोटポリマーテクノロジー、319頁、1988年、日刊工業新聞社発行に紹介されているようにその数はきわめて多い。これらの文献では必須成分として熱可塑性エラストマー、2～多官能アクリレートモノマー、および光重合開始剤の各成分の多岐にわたる組み合わせが開示されている。

【0013】

【課題を解決するための手段】 感光性樹脂層を構成する成分は、バインダー成分については熱可塑性エラストマーとして汎用の二種類すなわスチレンーイソプレンースチレンおよびスチレンーブタジエンースチレンのいずれもトリブロック共重合体の混練物を使用したところ、強じん性、寸法安定性が改善されている。混練による効果が発生する理由は詳らかでないが、海一島構造などモルロジーが関係しているものと思われる。

【0014】 熱可塑性エラストマーとしては、S-Z-Sで表される熱可塑性エラストマー状ブロック共重合体（Sはガラス転移温度が25℃以上であるセグメント、Zはガラス転移温度が10℃以下であるセグメントを表す）、あるいは結晶性1、2-ポリブタジエンなど、要するに未加硫状態でゴム弾性を有し、室温では流動性を示さないが加熱成形加工時に流動性を示すものであれば使用可能である。

【0015】 熱可塑性ブロック共重合体エラストマーのうちで好ましい材料はゴム弾性、成形加工性、および入手の容易さなどの点からみて、スチレンーイソプレンースチレンとスチレンーブタジエンースチレン共重合体である。これらのトリブロック共重合体の数平均分子量はポリスチレンを標準物質とするGPC測定では、非エラストマーブロックでは2,000～100,000、エラストマーブロックでは250,000～1,000,000の範囲の材料であることが望ましい。上述の範囲を越えると感光性樹脂版材の性能が低下する。すなわち、非エラストマーブロックの分子量が小さすぎると組成物にコールドフロー性残り、大きすぎるとゴム弾性が損なわれる。またエラストマーブロックの分子量が小さすぎるとゴム弾性を出すことが困難であり、大きすぎるとコールドフロー性が高くなる。

【0016】 スチレンーイソプレンースチレン共重合体およびスチレンーブタジエンースチレン共重合体の配合比率は全重量に基づいて、9:1～1:9が可能であるが、9:1～1:9の範囲を越えると生産作業性および製版作業性が低下し好ましくない。

【0017】 スチレンーイソプレンースチレン共重合

(4)

特開 2001-147520

5

体とスチレン-ブタジーン-スチレン共重合体を混合することの今一つの利点は、可塑剤たとえばプロセス油の使用量を減らしても版材に可塑性を付与することができる。たとえば、プロセス油の添加量は感光性組成物の40重量%に達することがあるが、混合物を使用することによって、添加量を減らしても硬度を下げることができる。可塑剤の一部あるいは全量を熱可塑性エラストマーに置き換えることは版の可とう性と低温時の寸法安定性保持に役立つ。

【0018】 ラジカル重合性を有するエチレン性不飽和化合物としては、多官能モノマーあるいはオリゴマーは単独で用いてもよいし、二種以上組み合わせ用いてもよい。さらにまた汎用化されているエチレン性二重結合を有するモノマーあるいはオリゴマー、フマル酸、マレイン酸のエステル、アリルエステルを適宜混合して用いてもよい。

【0019】 モノマー、オリゴマーの感光性樹脂組成物中の配合量、種類および混合比率は、印刷刷版として必要な諸性質たとえば硬度、耐摩耗性、耐インキ性、耐候性などの技術的要件、あるいは被印刷物の種類、要求される印刷品質レベルなど顧客の要求によって決められる。エチレン性不飽和化合物は紫外線露光によって単重合、あるいは共重合した状態でエラストマー分子と絡み合うか、それとも架橋するかして光硬化部位の感光性組成物の溶剤不溶性を高めると同時に印刷に耐える物性を付与する役割を果たすようになる。

【0020】 モノマー、オリゴマーの感光性樹脂組成物中の配合量は、5~30重量%の範囲で用いるのが好ましく、少なくとも1重量%以上加えることが必要である。好ましい範囲の下限以下では光硬化した感光性エラストマー組成物が一部溶出剤に溶け出し、刷版に要求されるレリーフ形状とじん性が損なわれることがある。好ましい範囲の上限以上では硬化部では硬度、脆性、収縮率の上昇、ゴム弾性の低下などがおこるため、フレキシブル印刷刷版として使用できなくなる。

【0021】 光重合開始剤は公知の α 分裂をする化合物であるベンゾイン誘導体、水素引き抜きタイプのベンゾフェノン誘導体を使用できる。実用性のある化合物としては、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾインジメチルケタール、ベンゾフェノン・ジメチルエタノールアミン混合物、チオキサントン・ジメチルエタノールアミン混合物などが使用できる。使用量は0.1~3.0重量%の範囲で用いるのが好ましい。

【0022】 このほか本発明の感光性エラストマー組成物には必要に応じて可塑剤、紫外線吸収剤、重合防止剤、色素、無機性微粒子などが添加できる。ナフテン油やパラフィン油のような炭化水素油、分子量3,000以下の低分子ポリスチレン、石油樹脂、液状1,2-ポリブタジエン、および1,4-ポリブタジエン、ポリベ

6

ンタジエンなどは刷版の硬度調整、成形時の加工性を向上させるのに有用である。また、感光性樹脂層を形成する感光性樹脂組成物に適量の染料を添加することによりレリーフのショルダー角を垂直に近づけることができ、かつ支持体裏面からの全面露光によるフロー（感光性樹脂層底部の硬化）硬化を調整することができる。

【0023】 着色薄膜は感光性樹脂組成物の溶液に着色剤を溶解させたものである。着色剤は吸収波長が可視光領域にあるが紫外線領域にないものであれば使用できる。色の選択は製版品質および顧客の要求を勘案して適宜きめることができる。しかしながら、保存期間中に着色剤が感光性樹脂層中へ移行してはいけない。移行を防止し、薄膜中の色濃度が変化しないためには、極性を有する含金属染料が適している。感光性樹脂着色組成物に対する使用量の適性範囲は0.1~0.4重量%である。適性範囲の上限を越えると露光時間が長くなり、解像力および画像品質が低下する。下限以下では添加による効果が認められない。感光性樹脂組成物に使用するバインダーポリマーは感光性樹脂層を構成すると同じ熱可塑性エラストマーすなわちスチレン-ブタジーン-スチレンブロック共重合体、スチレン-イソブレン-スチレンブロック共重合体を単独で、あるいは混合して使用される。モノマーは薄膜であっても空気中の酸素の影響を受けにくく、蒸気圧が低く揮発しにくく、かつ高い皮膜強度がえられるものでなければならない。モノマーとしては多官能アクリルエステル、たとえばペンタエリスリトールテトラアクリレート、ポリエチレングリコール化ペンタエリスリトールテトラアクリレート、プロピレングリコール化ペンタエリスリトールテトラアクリレート（ $n=1$ または10）、ジペンタエリスリトールアクリレートなどが使用できるが、ジペンタエリスリトールアクリレートが好適である。光重合開始剤は α -開裂型、 β -開裂型光重合開始剤のいずれも使用できるが、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾインジメチルケタールが好適である。使用量は感光性樹脂組成物に対して1.0~4.0重量%が使用できる。

【0024】 着色薄膜のコーティングには通常のリバースコーターが使用できるが、コンマコーターが塗装作業性の面からみて適している。膜厚12~125 μ m、好ましくは100~188 μ mのポリエステルフィルム上に、乾燥後の膜厚が3~70 μ mになるように予め間隙が調整されたコーティング装置を用いて塗工する。80℃の熱風乾燥炉で乾燥した後、膜厚12~50 μ mの保護フィルムとともに巻き取る。

【0025】 スリップ層はポリアミドのアルコール溶液を膜厚が3~5 μ mになるように膜厚12~250 μ mのポリエステルフィルム上に所定の厚さに塗工する。80℃の熱風乾燥炉で乾燥した後、膜厚12~50 μ mの保護フィルムとともに巻き取る。

50 【0026】

(5)

特開2001-147520

7

【発明実施の形態】 本発明は上記の感光性樹脂層を支持体上に押し出し成形した後、着色薄膜を積層し、さらにスリップ層を保護フィルム上にコーティングしたフィルムを積層するものであることはすでに述べた通りである。

【0027】 本発明は(A)着色薄膜の製造と、
(B)版材の製造方法から構成されている。

【0028】 (A)着色薄膜の製造

上記の感光性樹脂層を構成すると同種の感光性樹脂組成物に着色剤を添加した組成物をポリエステルフィルム上にコーティングしたものである。着色剤は青色、紫色、あるいは緑色など要するに主吸収が520nmよりも長波長領域にある着色剤が用いられる。添加量は感光性組成物の固形分に対して1.0~4.0重量%が可能であるが、1.5~2.5重量%が好適である。着色剤は有機溶剤可溶性の化合物であれば使用できるが感光性樹脂層への移行現象を防止し、着色層中での色濃度を保持するためには、移行性の低い含金属錯塩染料が適している。着色薄膜の膜厚は3~70μmが可能であるが、25~35μmが好適である。着色剤、膜厚が上記の上限をこえると、可視光量の吸収量が多くなるが、紫外線領域の透過率も低下し、結果的に画像形成に必要な光量が不足し、画像形成が十分おこなわれなくなる。一方下限以下では、可視光量の吸収量が不足し、着色薄膜による効果が期待できない。なお、着色剤としては、利便性の面から着色剤を溶剤中に分散させたいわゆるサスペンションたとえば濃度30%程度のものが使用してもよい。

【0029】 着色薄膜の構成は、厚さ100~188μmのポリエステルフィルム上にコーティングする。コーティング装置としては、通常のリバースコーターが使用できるがコンマコーターが塗装作業性の面からみて適している。コーティング液の粘度調整にはメチルエチルケトンが使用できる。なお、コーティング面保護のため、ポリエチレンフィルムを積層し、3層積層物として保存する。

【0030】 感光性樹脂層との積層工程では、ポリエチレンフィルムを剥離させながら、感光性樹脂層と積層し、スリップ層を積層するに先立ち支持体を剥離させる。

【0031】 (B)版材の製造方法

公知の成形方法である(a)構成成分をメチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどのケトン溶媒、キシレン、デカリンなどの芳香族溶媒、あるいは各種ハロゲン化炭化水素に溶解させてから、型枠中に流延し溶媒を加熱蒸発させた後、予め版厚が設定されている加熱プレスにかけて加圧成形する方法、(b)構成成分をニーダーあるいはロールミルで加熱・混練した後、押し出し成形加工する方法のいずれの方法によっても製造可能である。

【0032】 押し出し成形方法としては、たとえばジ

8

ョーン H. ミン、米国特許4,622,088などに記載されているように、構成成分である(イ)ポリマー成分、(ロ)エチレン性不飽和モノマー、および(ハ)光重合開始剤を適宜混合することもあるが、基本的にはそれぞれ別々の投入口から押し出し成形機へ投入する、いわゆる分注法が採用されている。この方法は工程数が少なく済み、小品種・大量生産には適しているが、多品種・小量生産には不向きである。分注法の欠点は投入時の成分比率の変動が避けられず、品質が安定化するまで時間がかかることである。

【0033】 本発明は分注法によることなく、予め混練した熔融状態にある感光性樹脂組成物を押し出し成形機へ投入するものである。混練を含めて工程数が増え、一見経済的でないように思えるが、樹脂組成物を変更したときに避けられない立ち上がり時間すなわち品質安定化までの時間が短くてすみ、組成物の損失も軽減することができる。多品種・小量生産に適している。発明者が採用している感光性フレキシ版材の製造工程は加熱混練し熔融状態にある感光性樹脂組成物から版厚の異なる多品種の版材を製造する方法として有効である。すなわち感光性樹脂組成物を二つあるいはそれ以上に分割して成形機へ投入する従来の方法を改め、組成物の全構成成分を予め熔融混練しておき、一挙に押し出し成形機へ投入する。支持体上に成形された樹脂組成物は、加温状態を維持しつつ、保護フィルム上のスリップ層を感光性樹脂層に積層し感光性フレキシ版材を製造する従来の製造工程の中間に、着色薄膜の積層工程を組み込む方法を、本発明の5層積層体製造に適用した。

【0034】 支持体としてはプラスチックフィルム、アルミ板など印刷版材に広く使用されている素材が使用できるが、フレキシ印刷機の構造、刷版装着機構からみてPET(ポリエステル)フィルムが適している。なお、支持体と感光性樹脂層間の接着性を高めるために必要に応じて接着層を設けることができる。

【0035】 本発明の感光性樹脂フレキシ版材に画像ネガフィルムを通して紫外線露光をし、照射部位の感光性樹脂層を光硬化させた後、非照射部位の組成物を所定の溶出剤で除去するとフレキシ印刷版が得られる。得られたフレキシ印刷版をフレキシ印刷機の版胴に装着して、印刷作業工程に従って処理するとフレキシ印刷物が得られる。

【0036】

【実施例】 実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されない。なお、特に断らない限り、「部」は重量部、「%」は重量%を表す。

【0037】 実施例1

着色感光性樹脂薄膜の製造

クレイトンKX-405CP[シェル社製、スチレン-ブタジエン-スチレンブロック共重合体(ポリスチレン30%、ポリブタジエン70%)]8部、クレイトンD

9

1107CU [シェル社製、スチレン-イソプレネースチレンブロック共重合体 (ポリスチレン15%、ポリイソブレン85%)] 55部をトルエン125部に溶解し、ついで酢酸エチル125部を加える。1, 6-ヘキサジオールジアグリレート1部、ジペンタエリスリトールアクリレート4部を混合する。予め調製してあるイルガキュアー#651- [チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製、ジメチルベンジルケタール] 0.3部、アデカスタブA0-50 [旭電化社製、フェノール系酸化防止剤] 0.04部、メトキノン0.1部の混合溶液を加える。着色剤の添加量は上記の組成物溶液100部に対して0.02部を加える。得られた溶液はリバースコーターを用いてポリエステルフィルム (膜厚125 μ m) 上に塗工する。80℃の熱風乾燥炉を通過させ乾燥させた後、上方から供給したポリエチレンフィルム (膜厚12 μ m) とともに巻き取る。染料0.02部は色調により適宜増減してもよい。アイゼンスピラン バイオレットRH S-L i q. (実施例1-1)、アイゼンスピラン ブルー 2BNH S-L i q. (実施例1-2)、アイゼンスピラングリーン 3GNH S-L i q. 「いずれも保土ヶ谷化学社製」が使用できる。

【0038】実施例2

感光性樹脂フレキシ版材の製造: クレイトンKX-405CP [シェル社製、スチレン-ブタジエンスチレンブロック共重合体 (ポリスチレン30%、ポリブタジエン70%)] 30部、クレイトンD1107CU [シェル社製、スチレン-イソプレネースチレンブロック共重合体 (ポリスチレン15%、ポリイソブレン85%)] 70部、液状1, 2-ポリブタジエン [日本曹達社製、ニッソーPB1000 (平均分子量1000)] 10部、アクリルモノマー6部 (配合比率は表1に記載)、ベンゾインイソプロピルエーテル0.1部、ラウリル (4-ヒドロキシ-3, 5-第三ブチルフェニル) プロピオン酸エステル0.08部をニーダーに入れて温度*

表1 本発明品 (5層積層物) と従来品 (4層積層物) の比較

着色薄膜の種類	実施例1-1	実施例1-2	比較例
レリーフ形状* (度)	70~75	70~75	60~85
耐刷性** (万部)	>60	>60	60

・ 比較例は着色薄膜無し、感光性樹脂層の配合は本発明品と同じ

* ショルダー角度を示す

** 刷了部数を示す

【0042】

【発明の効果】 本発明は、従来の感光性フレキシ印刷版の層構成である支持体・感光性樹脂層・スリップ層・保護フィルムの4層積層体の第3層と第4層の間に着色

(6)

特開2001-147520

10

*110~140℃で、60分間混練する。このようにして調製した感光性エラストマー組成物を120℃に保たれた定量供給装置を通じて、バレル温度が80℃に保たれた単軸押し出し成形機の原料投入口より投入した。口金部から排出される感光性組成物と実施例1で製造した着色薄膜のポリエチレンフィルムを剥しながら積層する。つづけてカバーフィルム (予め離型剤を塗工したPETフィルム) と、支持体フィルム (予め離型剤を塗工したPETフィルム) で挟み、版厚設定がしてある成形用二本ロールの間隙を通過させ、シート状に成形した。冷却後、所定のサイズに切断すると感光性フレキシ版材が得られた。

【0039】実施例3

感光性フレキシ版材の製版: 上述の感光性フレキシ版材のカバーフィルムを取り除いた後、写真ネガフィルムを通して10分間露光 [露光機は日本電子精機社製、JE-A0-SHを使用し15分間露光する。露光済みの版材はルナソルBII [日本電子精機社製、主成分はメチレンクロリド] を用いて5分間溶出 [溶出機は日本電子精機社製、JW-A2を使用] する。溶出後50℃で40分間乾燥する。さらに10分間、上記の露光機を用いて後露光すると印刷刷版が得られる。

【0040】実施例4

実施例1で製造した着色薄膜すなわち実施例1-1および実施例1-2を用いて、実施例2にしたがって製造した感光性樹脂フレキシ版材を実施例3の製版方法によって製版し刷版を得た。得られた刷版のレリーフ形状および被印刷物としてAフルート段ボールにフレキシ印刷インキを用いて印刷した際の耐刷性を表1に示す。なお、耐刷性の判定は60万部通しで、比較例 (着色薄膜無し) は目視判定で若干品質劣化が認められたが、本発明品 (実施例1-1および実施例1-2) では品質劣化が認められなかった。

【0041】

薄膜を加入することにより、4層積層体では達成できなかった画線再現性および耐刷性の向上など印刷適性と物性面の改善が可能になった。また、製造面では着色薄膜とスリップ層などの機能をもつ多層膜を感光性樹脂層上

11

に積層する方法と本発明に示すごとく着色層とスリップ層の機能が独立している積層系を比較すると工程数は増えるが、歩留まりがよく経済性では同等である。さらに大きな利点としては、版材の製版性や印刷適性を変えることなく、限られた範囲ではあるが色調を容易に替え

12

ることができる。このことは色分けによる品種管理および顧客の望む色調の版材を提供できる。今後、フレキ印刷市場の多様化に伴う多品種小量生産化のもとの収益性向上が可能である。